

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003年8月21日 (21.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/068676 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 31/02 横浜市 金沢区能見台東 8 番 C-8 0 9 号 Kanagawa (JP), 吉川 正人 (YOSHIKAWA, Masahito) [JP/JP]; 〒458-0033 愛知県名古屋市長根区相模部 2-1201-1101 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/01468
- (22) 国際出願日: 2003年2月13日 (13.02.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-34758 2002年2月13日 (13.02.2002) JP  
特願2002-311131 2002年10月25日 (25.10.2002) JP
- (71) 出願人 (米商を除く全ての指定国について): 株式会社先端科学技術インキュベーションセンター (CENTER FOR ADVANCED SCIENCE AND TECHNOLOGY INCUBATION, LTD.) [JP/JP]; 〒105-0005 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 新丸の内ビルディング Tokyo (JP), 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒103-8666 東京都中央区日本橋富町2丁目2番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米商についてのみ): 丸山 茂夫 (MARUYAMA, Shigeo) [JP/JP]; 〒236-0058 神奈川県 浜村公開書類: 国際調査報告書

[続編有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE, SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE, AND COMPOSITION CONTAINING SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE

(54) 発明の名称: 単層カーボンナノチューブの製造方法、単層カーボンナノチューブおよび単層カーボンナノチューブ含有組成物

(57) Abstract: An atmosphere of a carbon source comprising an oxygenic compound is brought into contact with a catalyst with heating to yield single-walled carbon nanotubes. The carbon source comprising an oxygenic compound preferably is an alcohol and/or ether. The catalyst preferably is a metal. The heating temperature is preferably 500 to 1,500°C. The single-walled carbon nanotubes thus yielded contain no foreign substances and have satisfactory quality with few defects.

(57) 要約:

酸素を有する化合物からなる炭素源の雰囲気加熱温度下で触媒に接触させることにより単層カーボンナノチューブを生成する。酸素を有する化合物からなる炭素源として、アルコール類及び/又はエーテル類が好ましく使用され、触媒には金属が好ましく使用され、また加熱温度として500～1500℃が好ましく使用される。単層カーボンナノチューブ以外の異物が混入していない、欠陥が少なく品質のよい単層カーボンナノチューブが生成される。



2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PC7ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

単層カーボンナノチューブの製造方法、単層カーボンナノチューブおよび  
単層カーボンナノチューブ含有組成物

## 5 技術分野

本発明は、単層カーボンナノチューブの製造方法及びそれから得られた単層カーボンナノチューブ並びに単層カーボンナノチューブ含有組成物に関し、さらに詳しくは、欠陥が少なく高品質の単層カーボンナノチューブの製造方法、及びそれから得られた単層カーボンナノチューブ並びに単層カーボンナノチューブ含有組成物に関する。

## 背景技術

近年、カーボンナノチューブ（以下、単に「CNT」と略称する場合がある）の研究開発が盛んに行われている。このCNTのうち、特に単層CNTは、その特性、例えば形状、電子物性、吸着特性、機械的特性等を多方面にわたる用途に  
15 応用可能であることから、その開発が強く望まれている。

従来、CNTの代表的な製造法として、アーク放電法、レーザ蒸発法、及びCVD法などが知られている。

これらのうちアーク放電法は、大気圧よりやや低い圧力のアルゴンや水素雰囲気下で、炭素棒間にアーク放電を行うことにより、陰極堆積物中に多層CNTを生成するという方法である。この場合、炭素棒中にNi/Yなどの触媒を混ぜてアーク放電を行うと、容器内側に単層CNTを生成させることができる。このアーク放電法は、欠陥が少なく比較的品质の良いCNTを生成することができる利点があるが、その反面、i) アモルファス炭素が同時に生成される、ii) コストが  
20 高い、iii) 大量合成には不向きであるなどの問題がある。

レーザ蒸発法は、900～1300℃の高温雰囲気下で、Ni/Coなどの触媒を混ぜた炭素にYAGレーザなどの強いパルス光を照射することによりCNTを生成する方法である。比較的高い純度のCNTを得ることができ、また条件変更によりチューブ径の制御が可能という利点があるが、収量が少なく、工業的規

模で実施することは難しいと言われている。

また、CVD法 (Chemical Vapor Deposition : 化学気相成長法) は、炭素源となる炭素化合物を 500 ~ 1200℃ で触媒金属微粒子と接触させることにより CNT を生成する方法である。触媒金属の種類およびその配置の仕方、炭素化合物の種類などに種々のバリエーションがあり、条件の変更により多層 CNT と単層 CNT の何れも合成することができる。また、触媒を基板上に配置することにより、基板面に垂直に配向した多層 CNT を得ることも可能である。

ダイらは、この CVD 法として、一酸化炭素を原料に鉄カルボニルを触媒にして単層 CNT を得る方法を開示している (Chemical Physics Letters, 260 (1996), 471-475)。この方法は、原料をガスとして供給できるために大量合成に最も向いており、比較的単層 CNT の比率も高いと言われているが、合成された単層 CNT は一般に欠陥が多いという欠点を有している。また、単層 CNT を生成するには、900℃ 以上の高温が必要である。また毒性の高い一酸化炭素、鉄カルボニルを使うため安全上の問題がある。CVD 法による単層 CNT の製造方法はその他多数提案されているが、いずれも実際に試してみると CNT 中の単層 CNT の比率が 20% 以下と少ないという問題があった。

#### 発明の開示

本発明の目的は、多層カーボンナノチューブ、アモルファス炭素、炭素ナノバ  
ーティクルなどの異物混入が少なく、或いは殆ど混入していない高品質で欠陥の  
少ない単層カーボンナノチューブの製造方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高品質で欠陥が少ない単層カーボンナノチューブを安全  
に大量生成することができる単層カーボンナノチューブの製造方法を提供するこ  
とにある。

本発明のさらに他の目的は、高品質で欠陥の少ない単層カーボンナノチューブ  
及び単層カーボンナノチューブ含有組成物を提供することにある。

上記目的を達成する本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法は、酸素を  
有する化合物からなる炭素源、又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の  
混合物の雰囲気を加熱温度下に触媒と接触させることにより単層カーボンナノチ

チューブを生成することを特徴とするものである。

本発明の他の単層カーボンナノチューブの製造方法は、酸素を有する化合物からなる炭素源、又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物を加熱温度下に触媒と接触させることにより、カーボンナノチューブが該触媒の一端に付着するように生成し、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブであるようにすることを特徴とするものである。

本発明の更に他の単層カーボンナノチューブの製造方法は、酸素を有する化合物からなる炭素源、又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物の雰囲気加熱温度下に触媒と接触させることにより、カーボンナノチューブが該触媒の一端に付着するように生成し、該カーボンナノチューブを含む組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブであるようにすることを特徴とするものである。

このような本発明により、多層カーボンナノチューブ、アモルファス炭素、炭素ナノパーティクルなどの単層カーボンナノチューブ以外の異物の混入が少なく、或いは殆ど混入していない高品質で欠陥の少ない単層カーボンナノチューブを生成することができる。このような効果を高めるため、原料に使用される酸素を有する化合物からなる炭素源として、酸素を有する有機物が好ましく使用され、さらに好ましくは、アルコール類及び／又はエーテル類が使用される。また、触媒には後述する金属が好ましく使用される。さらに好ましくは、触媒は担体に担持させて使用するのがよい。また、加熱温度としては、500℃以上を使用することが好ましい。

また、本発明において、さらに具体的な単層カーボンナノチューブの製造方法として、以下のような複数の製造方法を例示することができる。

第1番目に例示する単層カーボンナノチューブの製造方法は、

a) 反応器内に触媒を配置する工程；及び

b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を、該酸素を有する有機物の圧力又は分圧を0、

1 ~ 200 Torr (0.01 ~ 2.7 kPa) にし、かつ温度 500 ~ 1500℃  
で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；

からなり、前記生成されたカーボンナノチューブは前記触媒の一端に付着する  
ように得られると共に、該カーボンナノチューブの 95% 以上が単層カーボンナ  
5 ノチューブからなる、ことを特徴とする。

第2番目に例示する単層カーボンナノチューブの製造方法は、

a) 反応器内に触媒を配置する工程；及び

b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なく  
とも1種の酸素を有する有機物を、該酸素を有する有機物の圧力又は分圧を 0.  
10 1 ~ 200 Torr (0.01 ~ 2.7 kPa) にし、かつ温度 500 ~ 1500℃  
で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；

からなり、前記生成されたカーボンナノチューブは前記触媒の一端に付着する  
ように得られると共に、該カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡  
で 100 万倍以上の写真に撮影したとき、100 nm 四方の視野面積の少なくとも  
15 30% がカーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの 95%  
以上が単層カーボンナノチューブである、ことを特徴とする。

第3番目に例示する単層カーボンナノチューブの製造方法は、

a) 反応器内に触媒を存在させる工程；

b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なく  
とも1種の酸素を有する有機物を温度 500 ~ 1500℃ で接触させることによ  
りカーボンナノチューブを生成する工程；及び

c) 前記b)の工程を通過後の前記酸素を有する有機物を回収し、該酸素を有す  
る有機物を前記b)の工程に再利用する工程；からなる、ことを特徴とする。

また、第4番目に例示する単層カーボンナノチューブの製造方法は、

25 a) 反応器内に触媒を配置する工程；

b) 前記反応器内を最高温度 500 ~ 1500℃ まで昇温する間、該反応器内  
に不活性ガス及び／又は還元性ガスを流入する工程；

c) 前記最高温度に達した後、該反応器内を真空にする工程；及び

d) 前記最高温度に維持した反応器内に、アルコール類及びエーテル類からな

- る群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物をその圧力又は分圧が0、1〜200 Torr (0.01〜27 kPa) になるように流入し、前記触媒と接触させてカーボンナノチューブが該触媒の一端に付着するように生成する工程；  
からなり、前記触媒の一端に付着するように生成したカーボンナノチューブの9  
5 5%以上が単層カーボンナノチューブである、ことを特徴とする。

これらの本発明の製造方法によれば、以下の条件を満たす単層カーボンナノチューブ含有組成物を得ることが出来る。

- a) 該単層カーボンナノチューブ含有組成物を昇温速度5℃/分で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が500℃以上  
10 であり、該ピークの半幅が170℃より小さいこと。

b) 透過型電子顕微鏡で100万倍以上で観察した時に単層カーボンナノチューブが観察されること

c) 該単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法(励起波長488 nm)で観察したとき、

- 15 (1) 1590 cm<sup>-1</sup>付近にG band が観察され及び該G band が分裂していること、

(2) 1350 cm<sup>-1</sup> (D band) 付近のピーク高さが1590 cm<sup>-1</sup>付近のピーク高さの1/3以下であること。

- また、以下の条件を満たす単層カーボンナノチューブ含有組成物を得ることも  
20 出来る。

a) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を昇温速度5℃/分で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が570℃以上であり、該ピークの半幅が80℃より小さいこと。

- b) 透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100 nm  
25 四方の視野面積の少なくとも10%がカーボンナノチューブであり、該カーボンナノチューブの70%以上が単層カーボンナノチューブであること。

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブのSEM像を示す写真

である。

図2は、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブのTEM像を示す写真である。

図3は、実施例1で得られた単層カーボンナノチューブのTEM像を示す写真  
5 である。

図4は、実施例1の単層カーボンナノチューブA-4のラマン分光分析(488 nm)結果を示す図である。

図5は、実施例1の単層カーボンナノチューブA-1~A-5のラマン分光分析(488 nm)結果を示す図である。

10 図6は、実施例1の単層カーボンナノチューブA-1~A-5のラマン分光分析(488 nm)から得た、温度変化に伴う単層カーボンナノチューブの直径分布を示す図である。

図7は、実施例2の単層カーボンナノチューブA-6~A-8のラマン分光分析(488 nm)を示す図である。

15 図8は、実施例2の単層カーボンナノチューブA-6~A-8のラマン分光分析(488 nm)から得た、温度変化に伴う単層カーボンナノチューブの直径分布を示す図である。

図9は、実施例3の単層カーボンナノチューブA-9のラマン分光分析(488 nm)を示す図である。

20 図10は、実施例3の単層カーボンナノチューブA-9のラマン分光分析(488 nm)から得た、単層カーボンナノチューブの直径分布を示す図である。

図11は、実施例5の単層カーボンナノチューブA-11~A-13のラマン分光分析(488 nm)を示す図である。

25 図12は、実施例5の単層カーボンナノチューブA-11~A-13のラマン分光分析(488 nm)から得た、単層カーボンナノチューブの直径分布を示す図である。

図13は、実施例6の単層カーボンナノチューブA-14~A-16のラマン分光分析(488 nm)を示す図である。

図14は、実施例6の単層カーボンナノチューブA-14~A-16のラマン



分光分析（488nm）から得た、単層カーボンナノチューブの直径分布を示す図である。

図15は、実施例1の単層カーボンナノチューブA-4の励起波長488nm、514nm、633nmのラマン分光分析結果を示す図である。

5 図16は、熱分析測定結果（TG、DTA、DTG）の見方を説明する図である。

図17は、実施例7で合成した単層カーボンナノチューブのTGを示す図である。

10 図18は、実施例7で合成した単層カーボンナノチューブのDTGを示す図である。

図19は、実施例7で合成した単層カーボンナノチューブのラマン分光分析（488nm）結果を示す図である。

図20は、実施例7で合成した単層カーボンナノチューブのラマン分光分析（488nm）結果（RBM）を示す図である。

15 図21は、実施例7及び実施例8における単層カーボンナノチューブの収率の時間依存性を示す図である。

図22は、実施例9で合成した単層カーボンナノチューブのTGを示す図である。

20 図23は、実施例9で合成した単層カーボンナノチューブのDTGを示す図である。

図24は、実施例12で合成した単層カーボンナノチューブのTG及びDTGを示す図である。

図25は、実施例12で合成した単層カーボンナノチューブのラマン分光分析（488nm）結果を示す図である。

25

発明を実施するための最良の形態

本発明の単層カーボンナノチューブの製造方法の基本構成は、酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物の雰囲気、加熱温度下に触媒と接触させることにより単層カーボンナノチューブを

生成するようにしたことである。このような工程を経て欠陥が少なく品質の良い単層カーボンナノチューブを得ることができる。

本発明において、原料としては、酸素を有する化合物からなる炭素源を使用するか、或いは酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物を使用する。前者の原料は、酸素と炭素の両方を有する単一分子からなる化合物であるのに対して、後者の原料は、酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の2分子以上の混合物である。しかし、好ましくは前者の酸素と炭素を有する単一分子からなる化合物を使用するとよく、更に好ましくは、酸素を有する有機物を使用するのがよい。

一酸化炭素は酸素と炭素を一分子内に有する化合物ではあるが有機物でないもので、分子内に酸素を有する有機物には含まない。また、一酸化炭素は、安全性に問題があるため、本発明に使用する原料として適さない。ただし、中間生成物で一酸化炭素(CO)が生成するのはかまわない。

分子内に酸素を有する有機物としては種類は特に限定されないが、好ましくはアルコール類及び／又はエーテル類を使用するとよい。アルコール類の種類は特に限定されないが、好ましくは、炭素数が1～10個のアルコールがガス化しやすいのでよい。また、アルコール類はOH基が1個であるものに限られず、2個又はそれ以上であってもよい。また、エーテル類も特に種類は限定されないが、好ましくは、炭素数が1～10個のエーテルがガス化しやすいのでよい。また、エーテル類は-O-基が1個であるものに限定されず、2個又はそれ以上であってもよい。

使用可能なアルコール類として、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、iso-ブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-ペンタノール、iso-ペンタノール、n-アミルアルコール、iso-アミルアルコール、n-ヘキサノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、n-ノナノール、及びn-デカノールなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

また、エーテル類として、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテルなどを挙げることができるが、これらに限定されない。

アルコール類及びエーテル類は、本発明の製造方法で用いる触媒にも依存するが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、及びiso-プロパノールの少なくとも1種を用いるのが好ましい。

本発明において「酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物」のうち  
5 酸素を有する化合物とは前述の通りであり、また炭素を有する化合物とは、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、ヘキサン、ベンゼン、キシレン、トルエンなどの炭化水素を例示することができる。ピリジンやアミンのように炭素以外の原子が入っていてもかまわない。混合物の例としては、水とアセチレンなどの炭化水素、NO<sub>x</sub>、SO<sub>x</sub>とアセチレンなどの炭化水素の混合物等である。

10 上述した酸素を有する化合物からなる炭素源や、酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物は、原料として反応領域に供給するとき、ガス状の雰囲気として供給する。このような雰囲気は、液体の化合物においては、その蒸気を用いて作り出すことができ、また流れは真空ポンプなどで排気したり、キャリアガスを使うことにより作ることが可能である。

15 本発明において、触媒は加熱温度下の反応領域で上記原料の雰囲気と接触するように配置される。触媒の配置は、反応領域に静置するようにしてもよく、或いは流動させて原料の雰囲気ガスと接触するようにしてもよい。静置の場合は、単層カーボンナノチューブをパッチ式で製造する場合に使用される。また、単層カーボンナノチューブを連続的に製造する場合は、触媒を流動させることが好ましい。  
20 い。ここで流動とは、反応領域に触媒を供給し、単層カーボンナノチューブを生成させた後、その反応領域から単層カーボンナノチューブが生成した触媒を除去させること、即ち反応領域内で触媒を移動させるように存在することを言う。

原料ガスの雰囲気は、加熱温度下で触媒と接触させて単層カーボンナノチューブを生成するが、その加熱温度の下限値としては、上記雰囲気及び触媒に依存するが、500℃、好ましくは550℃、より好ましくは650℃にするのがよい。  
25 すなわち、加熱温度は500℃以上、好ましくは550℃以上、より好ましくは650℃以上にするのがよい。本発明の製造方法では、このように比較的低温で単層カーボンナノチューブを合成することができる。そのため耐熱性が比較的低い材料、例えば配線済みのシリコン基板であっても、その基板に単層カーボンナ

ノチューブの合成及び単層カーボンナノチューブによる配線を行うことができる。

- 加熱温度の上限値は、上記原料ガスの雰囲気及び触媒に依存するが、1500℃、好ましくは1000℃、より好ましくは900℃であるのがよい。すなわち、加熱温度は1500℃以下、好ましくは1000℃以下、より好ましくは900℃以下にするのがよい。

- また、加熱温度を制御することにより、生成する単層カーボンナノチューブの径を制御することができる。使用する触媒等にも依存するが、一般に加熱温度を低くすると、得られる単層カーボンナノチューブの径を小にすることができ、逆に加熱温度を高くすると、径を大にすることができる。直径が小さい単層カーボンナノチューブほど電子放出材料特性に優れ、コンポジット材料にした場合の添加効果が得られやすくする。従来公知の方法は、高温でしか単層カーボンナノチューブを生成することができなかったので、触媒粒子が凝集して大きくなり、結果的に細い単層カーボンナノチューブが得られなかった。

- 本発明の製造方法によれば、原料を酸素を有する化合物からなる炭素源、好ましくはアルコール類及び／又はエーテル類などの酸素を有する有機物にすることにより、比較的低温で単層カーボンナノチューブを合成することができる。特に、径の小さい単層カーボンナノチューブを合成することができる。また、本発明の製造方法によれば、太いカーボンナノチューブが生成しないように抑制することができる効果がある。

- 本発明に使用する触媒としては、従来からカーボンナノチューブの合成に使用されている公知の触媒をいずれも用いることができる。例えば、カーボンナノチューブの代表的な製造法である（１）アーク放電法、（２）レーザー蒸発法、及び（３）CVD法などに従来から用いられている触媒を用いることができる。より具体的には、担持体に金属触媒を担持させたものなどを用いることができる。

- これら金属触媒を例示すれば、例えば、Fe、Co、Ni、Mo、Pt、Pd、Rh、Ir、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、及びLuなどである。好ましくは、Fe、Co、Ni、Mo、Pt、Pd、Rh、Ir、Y、及びCe、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、及びLuなどを挙げる事ができる。また、これらのうちの組合せ、例えばFe/Co、N

i / Co、Fe / Mo、Co / Moなど；並びに上記金属の酸化物と上記金属の組合せ；並びに上記金属の酸化物同士の組合せなどを用いることができる。

金属触媒の担持体としては、例えば、シリカ、アルミナ、ゼオライト、MgO、ジルコニア、チタニアなどの金属触媒担持体に用いることができる。勿論、担持体としては、上記材料以外にも用いることができる。例えば、担持体として、配線済みのシリコン基板を用い、適切な金属触媒を、該シリコン基板の所望の箇所に担持させることにより、該基板に単層カーボンナノチューブの合成及び単層カーボンナノチューブによる配線を行うことができる。

担持体に金属を担持する方法としては、特に限定されないが、水、アルコールなどの溶媒に金属塩を溶かし、担持体を含浸させ、場合によって攪拌などの混合操作を加え、乾燥させることによって得ることができる。該乾燥体は、加熱することによって担持した塩が分解し、本発明で使用する触媒となる。加熱する条件は、特に限定されないが、温度は金属塩の分解温度以上である。加熱の雰囲気も、特に限定されないが、好ましくは不活性ガス下、還元性ガス下、還元性ガスを含む不活性ガス下、真空下で行う。好ましくは、不活性ガス下又は還元性ガスを含む不活性ガス下がよい。

担持体としては、反応温度に耐えられるものであれば特に限定されないが、MgO及びゼオライトが好ましい。MgOは後の分解が容易であり、酸で触媒担体を容易に除去できるので好ましい。また、ゼオライトは、理由は明らかではないが、単層カーボンナノチューブの収率が高いため好ましい。特にゼオライトは、他の担体に比べてカーボンナノチューブの収率を高くすることができる。

本発明においてゼオライトとは、分子サイズの細孔径を有する結晶性無機酸化物からなるものである。ここに分子サイズとは、世の中に存在する分子のサイズの範囲であり、一般的には、0.2 nmから2 nm程度の範囲を意味する。さらに具体的には、結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結晶性メタロアルミノシリケート、結晶性アルミノフوسفェート、あるいは結晶性メタロアルミノフوسفェート等で構成された結晶性マイクロポラス物質のことである。

結晶性シリケート、結晶性アルミノシリケート、結晶性メタロシリケート、結

晶性メタロアルミノシリケート、結晶性アルミノフォスフェート、結晶性メタロアルミノフォスフェートとしては、特に種類は制限されるものではないが、例えば、アトラス オブ ゼオライト ストラクチュア タイプス（マイヤー、オルソン、バエロチャー、ゼオライツ、17 (1/2)、1996）（Atlas of Zeolite Structure types (W. M. Meier, D. H. Olson, Ch. Baerlocher, Zeolites, 17 (1/2), 1996)）に掲載されている構造をもつ結晶性無機多孔性物質を挙げることができる。

また、本発明におけるゼオライトは、本文献に掲載されているものに限定されるものではなく、近年次々と合成されている新規な構造を有するゼオライトも含まれる。好ましい構造は、入手が容易なFAU型、MFI型、MOR型、BEA型、LTL型、LTA型、FER型であるが、これに限定されない。入手の容易さから、結晶性アルミノシリケートでFAU型、MFI型、MOR型、BEA型、LTL型、LTA型、FER型である方が好ましい。

ゼオライトを触媒担体として金属を担持し、炭化水素と高温で接触させて多層カーボンナノチューブを作ることは知られている（Chemical Physics Letters 303, 117-124 (1999)）。また、800℃を越える温度でアセチレンと金属を担持したゼオライトを接触させることにより、ごく一部ではあるが単層カーボンナノチューブが得られ、800℃より低い温度では単層カーボンナノチューブが得られないことが知られていた（第21回フラーレン総合シンポジウム講演要旨集、H13年7月）。

しかし、本発明では、エタノール等の含酸素有機物と金属触媒を担持したゼオライトを接触させることにより、単層カーボンナノチューブが高純度、高選択率、高収率で得られることを見出したものである。従来のゼオライトを用いる単層カーボンナノチューブとの違いは、（1）原料ガスが含酸素有機物であること、（2）反応温度が800℃以下で単層カーボンナノチューブができること、（3）生成したカーボンナノチューブは主成分が単層カーボンナノチューブであり、その品質、純度が著しく高いことである。

製造手法自体は、従来公知の技術の組み合わせではあるが、その効果は予想外に高い意外性を有していることが注目値する。本発明では、800℃以下の低

温で単層カーボンナノチューブを製造することができるため、耐熱性のゼオライトを使う必要がない。たとえば、あらゆる範囲の結晶性アルミノシリケートが使用可能である。

たとえば、結晶性アルミノシリケートゼオライトの中には、耐熱性が低いものもあるが、本発明の製造方法であれば問題なく使用することができる。ゼオライト上に金属を担持した触媒を用いた場合、最も収率が高くなる理由は現時点では明らかではないが、ゼオライトが有する均一な細孔を利用してうまく金属が分散されているためであると考えられる。従って、収率を重んじる場合、外表面に細孔が多い方が好ましい。すなわち、2次元、3次元の細孔構造を有しているものが好ましい。結晶サイズも小さい方が好ましいが、小さすぎると扱いが困難になることが予想されるので、一般に市販されていたり、研究で使用、合成されているゼオライトの範囲内であれば大きな限定無く使用することができる。

結晶性アルミノシリケートゼオライトのシリカアルミナ比は、特に限定されないが、2～500の範囲であるものが好ましい。反応温度の制約を受けないため、従来単層カーボンナノチューブを作るために必要とされた高耐熱性は必要としない。そのため、一般に耐熱性が低いとされる(1)結晶性アルミノフォスフェートや(2)結晶性アルミノシリケートゼオライト、(3)結晶性アルミノシリケートから、アルミニウムを除去した脱アルミニウムゼオライト(脱アルミニウム処理されたハイシリカ型結晶性アルミノシリケート)を利用することができる。

これらのゼオライトは、耐熱性が低い、構造欠陥が多いなど、高温でのカーボンナノチューブの製造にとって好ましくないと推定できるが、本発明の製造方法は低温で単層カーボンナノチューブが合成できるため、充分に使用することができる。これらのゼオライトは、アルミノフォスフェートの極性部分、アルミノシリケートの極性部分、脱アルミニウム処理されたハイシリカ型結晶性アルミノシリケートのアルミニウムが抜けた後の欠陥サイトが金属塩との親和性が高く好ましく用いることができる。

また、担持体を利用せずに金属触媒のみであっても良い。例えば、金属塩及び/又は有機金属化合物をアルコール等に溶かして反応管上部から噴霧させ、反応領域を通過させて触媒を反応領域に存在させることができる。有機金属化合物と

は、具体的にはフェロセン、コバルトセンなどである。

しかし、触媒粒子の凝集を避ける意味から、担持体に触媒を担持するようにしたものの方が好ましい。

本発明では、酸素を有する化合物からなる炭素源（原料ガス）を触媒と接触させるが、そのガスの雰囲気としては、圧力又は分圧が0.1~200 Torr (0.01~27 kPa)、好ましくは0.2~50 Torr (0.02~6.7 kPa)、より好ましくは1~20 Torr (0.13~2.7 kPa) である。より好ましくは、1~10 Torr (0.13~1.3 kPa) 以下である。ここで分圧が高いと、単層カーボンナノチューブへのアモルファスカーボンの付着が多くなる。また、分圧が低すぎると単層カーボンナノチューブの収量が少なくなる。全体の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれの条件でもかまわない。また、原料ガス以外の不活性ガスなどが共存していてもかまわない。圧力は特に限定されないが、操作の容易性、単層カーボンナノチューブへのアモルファスカーボンの付着が少ないなど点で、常圧または減圧下で行うことが好ましい。

原料ガスは流れを作ることができることが好ましい。具体的には、真空ポンプなどで酸素を有する化合物の炭素源（原料ガス）の流れを作るか、又はキャリアガスを利用するとよい。

キャリアガスとは、ガスの流れを作るためのガスである。特に限定されないが、主には無機ガスを利用するとよい。キャリアガスは無機ガスであれば、特に限定されないが、特に不活性ガスが反応に影響を与えないので好ましい。例えば、窒素、ヘリウム、アルゴン等を好ましく使用することができる。原料ガスを低分圧にした上で、原料ガスの流れを作る点では、特に真空ポンプなどを用い、減圧下で行うことが好ましい。ポンプの手前には、これらの原料ガスを冷却などによりトラップし、トラップされた原料ガスのもととなる液体は回収して原料として再利用または燃やすなどしてエネルギー源として使用することが好ましい。キャリアガスで原料蒸気を送るときも同様である。

本発明によれば、さらに具体的にした単層カーボンナノチューブの製造方法として、下記の方法を提供することができる。

第1番目の製造方法は、



- a) 反応器内に触媒を配置する工程；及び
- b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を、該酸素を有する有機物の圧力又は分圧を0.1～200 Torr (0.01～2.7 kPa) にし、かつ温度500～1500℃
- 5 で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；
- からなり、前記生成されたカーボンナノチューブは前記触媒の一端に付着するように得られると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブからなる、ことを特徴とする。

第2番目の製造方法は、

- 10 a) 反応器内に触媒を配置する工程；及び
- b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を、該酸素を有する有機物の圧力又は分圧を0.1～200 Torr (0.01～2.7 kPa) にし、かつ温度500～1500℃
- 15 で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；
- からなり、前記生成されたカーボンナノチューブは前記触媒の一端に付着するように得られると共に、該カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである、ことを特徴とする。

20 第3番目の製造方法は、

- a) 反応器内に触媒を存在させる工程；
- b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を温度500～1500℃で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；及び
- 25 c) 前記b)の工程を通過後の前記酸素を有する有機物を回収し、該酸素を有する有機物を前記b)の工程に再利用する工程；からなる、ことを特徴とする。

また、第4番目の製造方法は、

- a) 反応器内に触媒を配置する工程；
- b) 前記反応器内を最高温度500～1500℃まで昇温する間、該反応器内

に不活性ガス及び／又は還元性ガスを流入する工程；

c) 前記最高温度に達した後、該反応器内を真空にする工程；及び

- d) 前記最高温度に維持した反応器内に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を その圧力又は分圧が  
5 0.1～200 Torr (0.01～27 kPa) になるように流入し、前記触媒と接触させてカーボンナノチューブが該触媒の一端に付着するように生成する工程；

からなり、前記触媒の一端に付着するように生成したカーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである、ことを特徴とする。

- 10 本発明の製造方法のメカニズムは完全には解明していないが、次のようなものであると考えられる。すなわち、加熱温度下であって且つ触媒付近で、酸素を有する化合物からなる炭素源、好ましくは酸素を有する有機物、特に好ましくはアルコール類又はエタノール類エーテル類は、OHラジカル又は酸素ラジカルを  
15 生じ、このOHラジカル又は酸素ラジカルは、ダングリングボンドを有する炭素原子と反応するものと考えられる。

- すなわち、安定な単層カーボンナノチューブの一部となった炭素原子は維持する一方、それになり損なったアモルファスカーボンはOHラジカル又は酸素ラジカルの攻撃を受けて除去される。このように、単層カーボンナノチューブの生成と精製を同時に行うため、極めて選択的に単層カーボンナノチューブを生成  
20 することができる。すなわち、本発明反応においては、酸素を有する化合物からなる炭素源が存在することにより、このメカニズムを実現することができる。アルコール類及び／又はエーテル類は、これを同時に満たすものとして好ましく用いられる。

- なお、アモルファスカーボンの生成が少ない方法として、高温・高圧のCOガスをを用いる手法があるが、この場合は非常に高温にする条件によりナノチューブのアニーリングを行っている。しかしながら、本発明の製造方法は、アニー  
25 グも必要とせず、比較的低温で合成することができる。

その理由は明らかではないが、酸素を有する化合物からなる炭素源が水素を含んでいることが重要であると考えられる。触媒と酸素を有する化合物の炭素源が

接触し、分解して生じた水素ガスが触媒を活性化、余分な酸素の除去などに働き、反応温度を低減させる等の効果を発しているものと推測できる。すなわち、酸素、炭素、水素を含有する原料が好ましく、好ましい原料として酸素を有する有機物が挙げられる。この上位概念として、炭素源、酸素源、水素源を別々に供給することも本発明の範囲内である。

本発明の製造方法で得られるカーボンナノチューブは、その一端に触媒が付着し、該カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡（TEM）で100万倍以上で観察すると、100nm四方の視野の中で視野面積の少なくとも10%がカーボンナノチューブで、該カーボンナノチューブの70%以上が単層カーボンナノチューブである写真が得られる。すなわち、高純度・高収率である。

本発明においては、条件を選べば、さらに高純度の単層カーボンナノチューブが得られ、その生成したカーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上で観察すると、100nm四方の視野の中で視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであり、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである写真を得ることができる（図2参照）。

従来の製造方法で生成される単層カーボンナノチューブは、アモルファスカーボンや大量の多層カーボンナノチューブとの混合物であったり、触媒金属が単層カーボンナノチューブの一端だけでなく、あらゆる場所に見られるものしかなかった。従って、上述のような透過型電子顕微鏡写真を得ることはできなかった。透過型電子顕微鏡で100万倍で観察するとは、20万倍で測定して写真を5倍に引き伸ばすような観察も意味する。該透過型顕微鏡は、高分解能透過型電子顕微鏡で観察の方が好ましい。

また、本発明の製造方法で得られる単層カーボンナノチューブは、その単層に欠陥が少ないか或いは無く、非常に高品質のものである。単層カーボンナノチューブの欠陥は、透過型電子顕微鏡で観察することができる。単層カーボンナノチューブの壁が途中で途切れて見えたりする部分を欠陥とする。

欠陥が少ないことは、次のように定義することもできる。すなわち、本発明の製造方法で得られる単層カーボンナノチューブを含む組成物を、昇温速度5℃/分で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置

が500℃以上であることである。好ましくはピーク位置は540℃以上であることである。すなわち、耐熱性及耐酸化性が高い。なお、熱分析については後述する。

従来の製造方法で得られる単層カーボンナノチューブは、酸化触媒となる触媒が多量に付着していたり、たとえ金属触媒を取り除いても欠陥が多く、空气中で熱分析すると低温で酸化燃焼する結果しか得られなかった。本発明で得られる単層カーボンナノチューブは、触媒や触媒担体がついた状態、すなわち出来たままの状態でも熱分析しても上記のように耐酸化性が高い結果となる。もちろん、単層カーボンナノチューブ含有組成物中の触媒の濃度を減らしていけば、カーボンナノチューブの耐熱性は高くなる。上記ピーク位置が、550℃以上のもの、560℃以上のもの、570℃以上のもの、580℃以上のものが得られる。

このように耐熱性・耐酸化性の高い単層カーボンナノチューブは、今まで得られていなかったことである。本発明において初めて得られるようになったのである。また、上記ピークの半値幅は、170℃以下である。これもピーク位置と同様に、単層カーボンナノチューブ含有組成物中の触媒濃度を減らせば、すなわちカーボンナノチューブの含量を増やせば半値幅は小さくすることができる。本発明の製造方法によれば、半値幅が120℃以下のもの、100℃以下のもの、90℃以下のもの、80℃以下のもの、70℃以下のもの、最もシャープなものとしては60℃以下のものも得られる。半値幅が小さいと言うことは、純度が高く、欠陥サイトが少なく、単層カーボンナノチューブの直径分布が均一であることを示している。

また、本発明で得られる単層カーボンナノチューブは、その主成分が単層カーボンナノチューブであり、共鳴ラマン散乱測定法によりその直径を算出することができる。直径は、以下の式で求める。

$$\begin{aligned} & \text{(単層カーボンナノチューブの直径 (nm))} \\ & = 248 / (\text{RBMのラマンシフト (cm}^{-1}\text{)}) \end{aligned}$$

なお、RBMについては後述する。

本発明において、共鳴ラマン散乱測定法により得た平均径とは、共鳴ラマン散乱測定（励起波長488nm）をしたときに得られる150-300cm<sup>-1</sup>付近（3

10  $\text{cm}^{-1}$ 迄も含む)のピークから求めた直径とピーク高さをかけ合わせたものを合計し、ピーク高さの合計で割ったものと定義する。共鳴ラマン散乱測定法によるピーク高さに定量性があるかどうか議論の余地があり、実際の平均径とは異なる可能性はあるが、透過型電子顕微鏡の結果では、限られた視野であること、  
5 直径を求めるのに労力がかかることから、本発明においてこのような方法で平均径を定義することとする。

本発明の製造方法によると、上述のように高品質、高純度の単層カーボンナノチューブを得ることができる。そこで、本発明の製造方法により得られた単層カーボンナノチューブを含む組成物も本発明の範囲内にするものとし、その単層カーボンナノチューブ含有組成物として、以下の条件を満たす(1)～(6)の6  
10 種類のを挙げるができる。これらは、本発明によれば条件をコントロールして作りわけることができる。

(1) a) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が  $500^{\circ}\text{C}$   
15 以上であり、該ピークの半値幅が  $170^{\circ}\text{C}$  より小さいこと。

b) 透過型電子顕微鏡で  $100$  万倍以上で観察した時に単層カーボンナノチューブが観察されること

c) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定(励起波長  $488\text{ nm}$ )で観察したとき、

20 (1)  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近に G band が観察され及び該 G band が分裂していること、

(2)  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D band) 付近のピーク高さが  $1590\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク高さの比が  $1/3$  以下であること。

(2) 以下の条件を満たす単層カーボンナノチューブ含有組成物。

25 a) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が  $570^{\circ}\text{C}$  以上であり、該ピークの半値幅が  $80^{\circ}\text{C}$  より小さいこと。

b) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡で  $100$  万倍以上の写真に撮影したとき、 $100\text{ nm}$  四方の視野面積の少なくとも  $10\%$  が

カーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの70%以上が単層カーボンナノチューブであること。

(3) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定(励起波長488nm)で観察したとき150~300 cm<sup>-1</sup>の間の最大ピークを258±5 cm<sup>-1</sup>に有する単層カーボンナノチューブ含有組成物。

(4) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定(励起波長488nm)で観察したとき150~300 cm<sup>-1</sup>の間の一番大きいピークと2番目に大きいピークが201±5 cm<sup>-1</sup>、258±5 cm<sup>-1</sup>の位置にある単層カーボンナノチューブ含有組成物。

(5) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定(励起波長633nm)で観察したとき150~300 cm<sup>-1</sup>の間の最大ピークを193±5 cm<sup>-1</sup>に有する単層カーボンナノチューブ含有組成物。

(6) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定(励起波長633nm)で観察したとき150~300 cm<sup>-1</sup>の間の最大ピークを280±5 cm<sup>-1</sup>に有する単層カーボンナノチューブ含有組成物。

昇温速度5℃/分で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が500℃以上である。ここで、熱分析とは一般にTG/DTAと呼ばれる装置による分析である。TG分析(TGA)とは加熱していったときの重量減少を測定するものであり、DTAは加熱していったときの発熱、吸熱量を測定するものである。燃焼による重量減少の一次微分曲線とは、一般にDTGと呼ばれるものである。燃焼によるかどうかは、DTAで発熱のピークができれば燃焼と見なす。

TGAによって、生成された単層カーボンナノチューブの収率と品質が評価できることはよく知られている。本発明の製造方法で生成した試料のTGAの例を図16に示す。

本発明のTGAの測定手順は以下の通りである。約10mgの生成試料を用いて、100℃にて120分間保持して吸着水を取り除いた後に5℃/分のレートで昇温した。雰囲気としては空気を用いた。図16には、重量変化(TG)、示差熱分析(DTA)、重量変化微分(DTG)を示す。DTAのリファレンスとして

は、空の白金パンを用いた。250℃から400℃におけるわずかな重量増加は主に触媒金属の酸化によるもの、400℃から500℃における重量減少はアモルファスカーボンの酸化分解反応、500℃から600℃における重量減少が単層カーボンナノチューブの酸化分解反応、800℃より高温での残留物は、ゼオライトと金属触媒である。本発明においては、500℃から700℃の間の重量減少分を単層カーボンナノチューブと見なした。すなわち、単層カーボンナノチューブの収率とは500℃～700℃の重量減少率である。

単層カーボンナノチューブの酸化分解反応温度は、ナノチューブ直径とチューブ壁の欠陥構造に強く依存することが知られている。ナノチューブ直径が大きいほど高温となり、欠陥が少なく高品質であるほど高温となる。

すなわち、燃焼による重量減少の一次微分曲線（DTG）のピーク位置が高いほど、欠陥が少なく、耐熱性が高い。従来の製造方法で得られる単層カーボンナノチューブは、酸化触媒となる触媒が多量に付着していたり、たとえ金属触媒を取り除いても欠陥が多く、空气中で熱分析すると低温で酸化燃焼する結果しか得られなかった。本発明の製造方法で得られる単層カーボンナノチューブは、触媒がついた状態（触媒を除去していない状態）で熱分析しても上記のように耐酸化性が高い結果となる。もちろん、単層カーボンナノチューブ含有組成物中の触媒の濃度を減らしていけば、すなわち、単層カーボンナノチューブの含量を増やしていけば、カーボンナノチューブの耐熱性は高くなる。実施例からもわかるように、反応条件をコントロールすることにより、前記ピーク位置が、540℃以上のもの、550℃以上のもの、560℃以上のもの、570℃以上のもの、580℃以上のものが得られる。

このように耐熱性の高い単層カーボンナノチューブは、今まで世の中に存在しなかった。本発明において初めて得られるようになったのである。また、前記ピークの半値幅は、170℃以下である。これもピーク位置と同様、単層カーボンナノチューブ組成物中の触媒濃度を減らせば、半値幅は小さくなる。反応条件をコントロールすれば、半値幅が120℃以下のもの、100℃以下のもの、90℃以下のもの、80℃以下のもの、70℃以下のもの、最もシャープなものとしては60℃以下のものも得られる。

本発明の単層カーボンナノチューブは、合成したままの状態、即ち触媒がついた状態でも、上記のように耐熱性を高くすることができる。触媒を除去したり、或いは真空中で焼き鈍しすることによって、更に耐熱性を高くできることが予想できる。

- 5      本発明の単層カーボンナノチューブ含有組成物は、共鳴ラマン散乱測定（励起波長488 nm）で観察したとき、 $1590\text{ cm}^{-1}$ 付近にG band が観察され及び該G band が分裂していることが必須である。この分裂は欠陥の少ないカーボンナノチューブに特に得られる分裂である。勿論、本発明の製造方法で得られる単層カーボンナノチューブでも、この分裂を有さない場合もあるが、反応条件を選べ
- 10      ば、G band に分裂のある単層カーボンナノチューブを得ることができる。

- 本発明の単層カーボンナノチューブ含有組成物は、共鳴ラマン散乱測定（励起波長488 nm）で観察したとき、 $1350\text{ cm}^{-1}$ （D band）付近のピーク高さとし
- 15       $1590\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク高さの比が $1/3$ 以下であることが必須である。前記 $1350\text{ cm}^{-1}$ （D band）付近のピーク高さが $1590\text{ cm}^{-1}$ 付近のピーク高さの比は少ない方が、得られた単層カーボンナノチューブは高品質であることを表している。その比は、好ましくは $1/10$ 以下であり、更に好ましくは $1/20$ 以下である。これも条件をコントロールすれば狙ってD/G比が小さいものを得ることができる。本発明のラマンのピーク位置において「付近」とは、 $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ のことを言う。

- 20      単層カーボンナノチューブの直径をコントロールできることは好ましく、本発明では温度、原料の分圧でコントロール可能であり、該単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定（励起波長488 nm）で観察したとき、 $150 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ の間の最大ピークを $258 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ に有する単層カーボンナノチューブ含有組成物や、カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定
- 25      （励起波長633nm）で観察したとき、 $150 \sim 300\text{ cm}^{-1}$ の間の最大ピークを $193 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ 又は $280 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ に有する単層カーボンナノチューブ含有組成物を得ることができる。特に、本発明の単層カーボンナノチューブは、励起波長488nmで測定したときに、RBMの中で $258 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ のピークが最も大きいのか、2番目に大きいのが特徴である。 $258 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ のピークが2番目



に大きいときは、1番大きいピークは、 $201 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ であることが特徴である。

共鳴ラマン散乱測定法（励起波長488 nm）により得たそれらのピークから、前述のように平均径を求めると、平均径が1.2 nm以下の単層カーボンナノチューブが得られている。単層カーボンナノチューブは次のような理由から細い方が好ましい。

（1）電子放出材料として用いた場合電子放出しやすい。

（2）樹脂などとの複合材料にした場合添加効果大きい。

平均径は1.1 nm以下、好ましくは1.0 nm以下にコントロールして作ることができる。

本発明の単層カーボンナノチューブは、高純度であることも特徴であり、該カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上で観察し、100 nm四方の視野の中で視野面積の少なくとも90%がカーボンナノチューブで該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである写真を得ることができる。

本発明の製造方法によれば、上記のような単層カーボンナノチューブを得ることができ、また上記のような単層カーボンナノチューブを含む組成物を得ることができる。

本発明の製造方法の工程は、触媒を電気炉などに置き、その触媒の雰囲気を上記雰囲気としつつ上記加熱温度までにするにより実施することができる他、予め雰囲気及び温度を本発明の所望の条件にして、その条件下に触媒を置いて実施することことができ、いわゆる燃焼反応的に実施することができる。

本発明の製造方法によって得られた単層カーボンナノチューブは、現在実施されているか又はその可能性が示唆されている分野、例えばナノスケール配線、電界効果トランジスタ、電界放出ディスプレイ用エミッタ、リチウム二次電池負極材料などの各種電子デバイス素子、ガス吸着材、水素吸蔵材料、各種複合材料などに応用することができる。この他に、単層カーボンナノチューブの特性により、種々の分野に応用することができる。

上述したように本発明によれば、多層カーボンナノチューブ、アモルファス炭

素、炭素ナノパーティクルなどが混入していない、高品質で欠陥が少ない、耐熱性・耐酸化性の高い単層カーボンナノチューブを製造することができる。また、高品質で欠陥が少ない単層カーボンナノチューブを安全に、かつ収率良く大量に生産することができる。

- 5       以下、実施例に基づいて、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は本実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### 〔触媒の合成〕

- Y型ゼオライト（HSZ-390HUA（東ソー（株）製：シリカ／アルミナ  
10   比＝約400））約1g、酢酸鉄（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ ）及び酢酸コ  
バルト（ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ）を準備した。鉄及びコバルトがそ  
れぞれ2.5wt％となるように、エタノール20cm<sup>3</sup>中に溶解し、さらにY  
型ゼオライトを混合した。その後得られたものを10分間超音波にかけ、80℃  
で24時間乾燥させて、黄白色粉末の触媒を得た。

- 15   〔単層CNTの合成〕

上記黄白色粉末の触媒を石英ボートの上にのせ、電気炉内の石英チューブ内に  
設置した。電気炉内を所望温度（600℃、650℃、700℃、800℃、9  
00℃）に昇温するまでの間（約30分間）、石英チューブ（内径27mm）内  
をAr雰囲気下にした。具体的には、Arガスを200sccmで流入させた。

- 20   所望温度に達した後、石英チューブ内を真空にし、その後約10分間、その温  
度を維持しつつ、エタノール雰囲気下にした。なお、この際のエタノール圧は5  
～10 Torr（0.67～1.3kPa）であり、真空ポンプによって100～  
300sccmの流れを作った。この流れは、時間当たりのエタノールの減量か  
ら計算できる。次いで、降温して、石英ボート上に黒粉A-1～A-5を得た。

- 25   得られた黒粉A-1～A-5をラマン分光分析（励起波長488nm）、SEM（図1）及びTEM（図2及び図3）で観測した結果、直径0.8～1.5nm  
の品質のよい単層カーボンナノチューブであることを確認した。

表1にこれらの結果を示す。また、ラマン分光分析の結果を、図4～図6に示す。なお、図6において、単層カーボンナノチューブ（単層CNTと略記）の直

径は、以下の式より換算した。

$$(\text{単層CNTの直径}(\text{nm})) = 248 / (\text{RBMのラマンシフト}(\text{cm}^{-1}))$$

なお、RBMに関しては後述する。

表 1

5

触媒	炭素原	加熱温度 (℃)	単層CNT	平均径 (nm)	RBM (励起 波長633nm)最大 ピーク位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )
Fe/Cu	エタノール	600	A-1	0.95	283
Fe/Cu	エタノール	650	A-2	0.97	283
10 Fe/Cu	エタノール	700	A-3	0.99	283
Fe/Cu	エタノール	800	A-4	1.05	193
Fe/Cu	エタノール	900	A-5	1.14	193

表 1 からわかるように、温度が高いほど、径が大きい単層カーボンナノチューブを得ることができた。また、図 1～図 3 に示す SEM 像及び TEM 像から、欠  
15 陥がなく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。

図 3 により一端に触媒が付着しており、図 2 より透過型電子顕微鏡で約 110  
万倍で観察し、100nm 四方の視野の中で視野面積の少なくとも 30% がカーボ  
ンナノチューブで該カーボンナノチューブの 95% 以上が単層カーボンナノチュー  
ブである写真が得られることがわかる。さらに、図 4 及び図 5 から、欠陥が  
20 なく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。

すなわち、 $1590\text{ cm}^{-1}$  付近に G band が観察されたこと及び  $700^\circ\text{C}$  以上  
での反応では該 G band が分裂していること； $150\sim 300\text{ cm}^{-1}$  に単層カー  
ボンナノチューブ由来であり、該単層カーボンナノチューブの直径と関連するビ  
ーク (RBM: radial breathing mode) が観察されたこと；並びに本発明の単  
25 層カーボンナノチューブに不所望なアモルファス炭素由来のピークが  $1350\text{ cm}^{-1}$  (D band) が観察されないか又は観察されてもそのピークが小さいことが  
確認された (表 7)。

さらに、サンプル A-4 は昇温速度  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  で空気中で熱分析した結果、燃焼  
による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が  $543^\circ\text{C}$  であった。ピークの半値

幅は、 $162^{\circ}\text{C}$ であった(図18)。

また、サンプルA-4を、 $488\text{nm}$ 、 $514\text{nm}$ 、 $633\text{nm}$ の励起波長で測定したラマン分光分析の結果を図15に示した。 $488\text{nm}$ のラマン分析の結果では、最大ピークは $258 \pm 5\text{cm}^{-1}$ で、2番目に高いピークは $201 \pm 5\text{cm}^{-1}$ であることがわかる。また、 $633\text{nm}$ のラマン分析の結果では、最大ピークを $193 \pm 5\text{cm}^{-1}$ に有していることがわかる。

さらにその他のサンプルについて、励起波長 $633\text{nm}$ で測定したラマン分析のRBM( $150-300$ )中の最大ピーク位置については表1に示した。励起波長 $488\text{nm}$ でのRBMピーク位置の結果は表7に示した。

## 10 実施例2

実施例1で用いたエタノールの代わりに、メタノールを用いて同様に、黒粉、即ち単層カーボンナノチューブA-6～A-8を得た。この結果を表2に示す。また、ラマン分光分析の結果を図7及び図8に示す。ラマン分析結果のD/G比は図7から読みとり、計算結果を表7に示した。

15 表2

触媒	炭素源	加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	単層CNT	平均径 (nm)
Fe/Co	メタノール	550	A-6	0.96
Fe/Co	メタノール	650	A-7	0.97
Fe/Co	メタノール	800	A-8	1.18

20 表2からわかるように、温度が高いほど径の大きな単層カーボンナノチューブを得ることができた。また、図示しないTEM(SEM)像(但し、図1～図3と同様の像)から、欠陥がなく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。さらに、ラマン分光分析の結果からも、実施例1と同様な確認ができた。

## 25 実施例3

実施例1で用いた触媒Fe/Coの代わりに、Ni/Coを用いて、同様に黒粉、即ち単層カーボンナノチューブA-9を得た。この結果を表3に示す。また、ラマン分光分析の結果を図9及び図10、表7に示す。

表3

触媒	炭素源	加熱温度 (°C)	単層CNT	平均径 (nm)
Ni/Co	エタノール	800	A-9	0.99

- 5 図示しないTEM (SEM) 像 (但し、図1~図3と同様の像) から、欠陥がなく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。さらに、ラマン分光分析の結果からも、実施例1と同様な確認ができた。

## 実施例4

- 10 実施例1で触媒Fe/Coの担持体ゼオライトの代わりに、MgOを用いて、同様に黒粉、即ち単層カーボンナノチューブA-10を得た。この結果を表4に示す。

表4

触媒	担持体	炭素源	加熱温度 (°C)	単層CNT	平均径 (nm)
Fe/Co	MgO	エタノール	800	A-10	0.99

- 15 図示しないTEM (SEM) 像 (但し、図1~図3と同様の像) から、欠陥がなく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。さらに、図示しないラマン分光分析の結果からも、実施例1と同様な確認ができた。

## 実施例5

- 20 実施例1で合成した単層カーボンナノチューブA-4と同様な方法により、単層カーボンナノチューブA-11及びA-13を得た。但し、単層カーボンナノチューブA-11の場合、エタノール圧を1 Torr (0.013 kPa)、流れを60 sccmとし、A-13の場合、エタノール圧を13 Torr (1.7 kPa)、流れを1840 sccmとした。これらの調製条件と共に、得られた単層カーボンナノチューブの平均径を表5に示す。表5において、単層カーボンナノチューブA-12は、実施例1での単層カーボンナノチューブA-4に相当する。
- 25 また、単層カーボンナノチューブA-11~A-13のラマン分光分析の結果を図11に示す。さらに、該ラマン分光分析から得た単層カーボンナノチューブの直径分布を図12に示す。ラマン分光分析から解析結果は表7に示した。

表5

触媒	炭素源	圧力 (Torr)	流量 (sccm)	加熱温度 (℃)	単層 CNT	平均径 (nm)
Fe/Co	エタノール	1	60	800	A-11	1.05
Fe/Co	エタノール	6	300	800	A-12	1.05
Fe/Co	エタノール	13	1840	800	A-13	0.98

図示しないTEM (SEM) 像 (但し、図1～図3と同様の像) から、単層カーボンナノチューブA-11～A-13は、欠陥がなく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。また、表5並びに図11及び図12から、炭素源の圧力変化及び流量変化により、次のことが考察される。

即ち、炭素源の圧力及び流量は、炭素源と触媒とが衝突する頻度を表していると考えられる。炭素源の圧力が低く、例えば6 Torr (0.78 kPa) 以下では、衝突頻度が低く、単層カーボンナノチューブがアニールするのに十分な時間があると考えられる。そのため、炭素源の圧力が低く、例えば6 Torr (0.78 kPa) 以下では、比較的径の大きな単層カーボンナノチューブを得ることができ、その径分布はほぼ同一になると考えられる。

一方、炭素源の圧力が比較的高い場合、例えば13 Torr (1.7 kPa) 又はそれ以上の場合、衝突頻度が高まり、単層カーボンナノチューブがアニールするのに十分な時間が減少する傾向が生じるものと考えられる。したがって、比較的高圧の場合、例えば13 Torr (1.7 kPa) 又はそれ以上の場合などでは、アニールに時間がかかる比較的径の大きな単層カーボンナノチューブの相対量が減少する傾向が生じるものと考えられる。

#### 実施例6

実施例1で用いたFe/Coの代りにCo (5 wt%) を用い、エタノールの代りにジエチルエーテルを用い、ジエチルエーテルの圧力を20 Torr (2.7 kPa) とした以外は、実施例1と同様な方法により、黒粉、即ち単層カーボンナノチューブA-14～A-16を得た。用いた加熱温度及び結果を表6に示す。また、単層カーボンナノチューブA-14～A-16のラマン分光分析の結果を図13に示す。さらに、該ラマン分光分析から得た単層カーボンナノチューブの

直径分布を図 14 に示す。また、ラマン分光分析の解析結果 D/G 比は表 7 に示した。

表 6

5

触媒	炭素源	加熱温度 (°C)	単層 CNT	平均径 (nm)
Co	ジエチルエーテル	700	A-14	0.93
Co	ジエチルエーテル	800	A-15	0.98
Co	ジエチルエーテル	900	A-16	1.02

表 6 からわかるように、温度が高いほど、平均径が大きい単層カーボンナノチューブを得ることができた。また、図示しない TEM (SEM) 像 (但し、図 1 ~ 図 3 と同様の像) から、欠陥がなく非常に品質の高い単層カーボンナノチューブであることが確認できた。さらに、ラマン分光分析の結果からも、実施例 1 と同様な確認ができた。

## 実施例 7

15 実施例 1 の条件で、電気炉温度を 800°C とし、エタノール圧を 10 Torr (1.3 kPa) として、反応時間を (10 分, 30 分, 60 分, 120 分, 300 分) と変えた以外は、実施例 1 と同様な方法により、黒粉、即ち単層カーボンナノチューブ A-17 ~ A-21 を得た。電気炉温度及び結果を表 8 に示す。A-17 と A-4 は同一サンプルである。

20

表 7

試料	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
D/G	0.33	0.12	0.06	0.04	0.03	0.29	0.08	0.03
P 1	257	257	257	257	201	257	257	201
P 2	242	242	242	201	257	242	242	257

25

A-9	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16
0.07	0.03	0.05	0.08	0.29	0.09	0.09
257	201	257	257	257	257	257
242	257	201	242	242	242	242

(注)

D/G : D band ピーク高さDとG band ピーク高さGとの比

P 1 : 励起波長488nm でラマン分光分析したときのRBM ( 150-300 $\text{cm}^{-1}$ )  
中で最も大きいピークのピーク位置 (単位 $\text{cm}^{-1}$ )

5 P 2 : 励起波長488nm でラマン分光分析したときのRBM ( 150-300 $\text{cm}^{-1}$ )  
中で2番目に大きいピークのピーク位置 (単位 $\text{cm}^{-1}$ )

また、単層カーボンナノチューブA-17~A-21のTGの結果を図17に  
DTGの結果を図18に、ラマン分光分析の結果を図19に示す。さらに、該ラ  
マン分光分析から得た単層カーボンナノチューブの直径分布を図20に示す。

10 図17および表8から、反応時間を増加させてもアモルファスカーボンの生成  
量はほとんど増えず、単層カーボンナノチューブのみが単調に増加することがわ  
かる。また、図18より、単層カーボンナノチューブの酸化分解温度は、反応時  
間の増加 (10, 30, 60, 120, 300分) とともに、543, 557,  
565, 563, 587 $^{\circ}\text{C}$ と上昇する。また、半値幅は、162, 112, 94,  
15 83, 59 $^{\circ}\text{C}$ と減少する。この理由は、図20の直径分布からわかるように、相  
対的に太いナノチューブ (酸化分解温度が高い) が均一に生成されているためと  
考えられる。

表 8

20	触媒	加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	加熱時間 (分)	単層CNT	収率 (%)
	Fe/Co	800	10	A-17	3.4
	Fe/Co	800	30	A-18	5.2
	Fe/Co	800	60	A-19	8.2
	Fe/Co	800	120	A-20	11.9
25	Fe/Co	800	300	A-21	25.2

#### 実施例 8

エタノール圧を5 Torr (0.67kPa) とした以外は、実施例7と同様な方法  
により、黒粉、即ち単層カーボンナノチューブA-22~A-26を得た。電気  
炉温度及び結果を表9に示す。



表 9

触媒	加熱温度 (℃)	加熱時間 (分)	単層CNT	収率 (%)
Fe/Co	800	10	A-22	3.5
Fe/Co	800	30	A-23	5.2
Fe/Co	800	60	A-24	6.4
Fe/Co	800	120	A-25	9.4
Fe/Co	800	300	A-26	17.1

- 実施例 7 および実施例 8 の単層カーボンナノチューブ収率の反応時間依存性を  
 図 21 に示す。反応時間を増加させると、収率がほぼ単調に増加し、最大の収率  
 は 25 wt% に達する (10 Torr (1.3 kPa), 300 分)。このとき、触媒金属  
 に対する単層カーボンナノチューブの割合は、50.0% となり、現在まで知られ  
 ている他の単層カーボンナノチューブの製造方法の収率を遙かに上回る。

#### 実施例 9

- 実施例 5 と同様の条件で圧力を変化させた実験を行い、TGA を測定した。T  
 G を図 22 に、DTG を図 23 に示す。

- エタノール圧力を 2 Torr (0.27 kPa) から増加させていくと、単層カーボン  
 ナノチューブの収率は増加するが、10 Torr (1.3 kPa) 以上ではその増加が  
 とまり、10 Torr (1.3 kPa) と 20 Torr (2.7 kPa) ではほぼ同じ収率とな  
 っている。これは、実施例 5 のところでも記載したが、圧力を大きくすることで  
 単層カーボンナノチューブのアニーリング時間が不足し、これ以上の高収率にな  
 らないものと考えられる。

#### 実施例 10

- 実施例 1 で調製した黄白色粉末の触媒を石英ボートにのせ、電気炉内の石英チ  
 ューブ内に設置した。電気炉内を 800℃ に昇温するまでの間 (約 30 分間)、  
 石英チューブ (内径 2.7 mm) 内を Ar 雰囲気下にした。具体的には、Ar ガス  
 を 200 sccm で流入させた。

温度が 800℃ に達した後、Ar ガス流量を 600 sccm し、Ar ガスをエ  
 タノール (0℃) をバブリングしながら 30 分間、その温度を維持しつつ流し、

系内をエタノール雰囲気にした。なお、この際のエタノール分圧は、0℃の蒸気圧であって12 Torr (1.6 kPa) であり、約10 sccmの流れを作った。次いで、降温して、石英ボート上に黒粉を得た。

- 5 得られた黒粉をラマン分光分析（励起波長488 nm）、SEM及びTEMで観測した結果、直径0.8～1.5 nmの品質のよい単層CNTであることを確認した。

633 nmで測定したラマンスペクトルの150～300 cm<sup>-1</sup>の中で最も高いピーク位置は193 cm<sup>-1</sup>であった。

#### 実施例 11

- 10 実施例1で調製した黄白色粉末の触媒を石英ボートにのせ、電気炉内の石英チューブ内に設置した。電気炉内を800℃に昇温するまでの間（約30分間）、石英チューブ（内径27 mm）内をAr雰囲気下にした。具体的には、Arガスを200 sccmで流入させた。

- 15 800℃に達した後、Arガス流量を600 sccmし、Arガスをエタノール（-5℃）をバブリングしながら30分間、その温度を維持しつつ流し、系内をエタノール雰囲気にした。なお、この際のエタノール分圧は、-5℃の蒸気圧であり5～10 Torr（0.67～1.3 kPa）の間であり、約5～10 sccmの流れを作った。次いで、降温して、石英ボート上に黒粉を得た。

- 20 得られた黒粉をラマン分光分析（励起波長488 nm）、SEM及びTEMで観測した結果、直径0.8～1.5 nmの品質のよい単層カーボンナノチューブであることを確認した。

633 nmで測定したラマンスペクトルの150～300 cm<sup>-1</sup>の中で最も高いピーク位置は193 cm<sup>-1</sup>であった。

#### 実施例 12

- 25 実施例1で調製した黄白色粉末の触媒を石英ボートにのせ、電気炉内の石英チューブ内に設置した。電気炉内を850℃に昇温するまでの間（約30分間）、石英チューブ（内径27 mm）内をAr+水素（水素3体積%）雰囲気下にした。具体的には、Ar・水素混合ガスを200 sccmで流入させた。

850℃に達した後、石英チューブ内を真空にし、その温度を維持しつつ、エ

タノール雰囲気下にした。エタノール雰囲気にする時間を10分、60分、120分と変更した。なお、この際のエタノール圧は10 Torr (1.3 kPa) であり、真空ポンプによって300 sccmの流れを作った。

- 5 生成したサンプルを、昇温速度5℃/分で空気中で熱分析した場合のTG、DTGの結果を図24に示した。燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置は590℃で、半値幅は70℃であった。実施例7と同様に、TGから収率を求めた結果、32%であった。実施例7の同じ反応時間の結果の約3倍の収率が得られていることがわかる。

#### 比較例1

- 10 CN1社製HipCO法で生成した単層カーボンナノチューブ（触媒金属除去品）のラマンスペクトルを測定した。RBMの最大ピークは励起波長488nmで測定すると2020 $\text{cm}^{-1}$ 、励起波長514nmで測定すると186 $\text{cm}^{-1}$ 、励起波長633nmでは220 $\text{cm}^{-1}$ であった。尚、ラマンスペクトルのG band にショルダーは見られるものの分裂は見られなかった。488nmで測定したスペクトルからの  
15 平均径は1.21nmであった。

#### 産業上の利用可能性

本発明はカーボンナノチューブの生産及び応用分野に有効に利用することが出来る。

## 請求の範囲

1. 酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物を加熱温度下に触媒と接触させることにより単層カーボンナノチューブを生成する、単層カーボンナノチューブの製造方法。

2. 酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物を加熱温度下に触媒と接触させることにより、カーボンナノチューブを該触媒の一端に付着するように生成し、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブであるようにする、単層カーボンナノチューブの製造方法。

3. 酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物を加熱温度下に触媒と接触させることにより、カーボンナノチューブを該触媒の一端に付着するよに生成し、該カーボンナノチューブを含む組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブであるようにする、単層カーボンナノチューブの製造方法。

4. 酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物の雰囲気下でかつ加熱温度下に触媒をおく工程により単層カーボンナノチューブを生成する、単層カーボンナノチューブの製造方法。

5. 酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物の混合物の雰囲気下でかつ加熱温度下に触媒をおく工程によりカーボンナノチューブを該触媒の一端に付着するように生成し、該カーボンナノチューブを含む組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブであるようにする、単層カーボンナノチューブの製造方法。

6. 前記生成した単層カーボンナノチューブが、その単層に欠陥が少ないか又は欠陥がない、請求項1～5のいずれかに記載の単層カーボンナノチュー

ブの製造方法。

7. 前記生成した単層カーボンナノチューブを含む組成物を、昇温速度  
5℃/分で空気中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピー  
ク位置が500℃以上である、請求項1～6のいずれかに記載の単層カーボンナ  
5 ノチューブの製造方法。

8. 前記生成したカーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブの  
みからなる、請求項1～7のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造  
方法。

9. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源が、酸素を有する有機物で  
10 ある、請求項1～7のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

10. 前記酸素を有する有機物がアルコール類及びエーテル類から選ばれ  
た少なくとも1種である、請求項9に記載の単層カーボンナノチューブの製造方  
法。

11. 前記酸素を有する有機物がアルコール類である、請求項9に記載の  
15 単層カーボンナノチューブの製造方法。

12. 前記酸素を有する有機物がエーテル類である、請求項9に記載の単  
層カーボンナノチューブの製造方法。

13. 前記触媒が、Fe、Co、Ni、Mo、Pt、Pd、Rh、Ir、  
Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er及びLuからなる  
20 群から選ばれた少なくとも1種の金属を含有する、請求項1～12のいずれかに  
記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

14. 前記触媒が担体に担持されている、請求項1～13のいずれかに記  
載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

15. 前記担体が、ゼオライト及びマグネシアの群から選ばれた少なくと  
25 も1種である、請求項14に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

16. 前記ゼオライトが、結晶性アルミノシリケート及び/又は脱アルミ  
ニウム処理をしたハイシリカ型結晶性アルミノシリケートである、請求項15に  
記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

17. 前記触媒を反応領域に静置した、請求項1～16のいずれかに記載

の単層カーボンナノチューブの製造方法。

18. 前記触媒を反応領域で流動させるようにした、請求項1～16のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

19. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物との混合物を減圧条件にする、請求項1～18のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

20. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物との混合物の圧力又は分圧が0.1～200kPaである、請求項1～19のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

21. 前記加熱温度が500℃以上である、請求項1～20に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

22. 前記加熱温度が1500℃以下である、請求項21に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

23. 前記加熱温度が900℃以下である、請求項21に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

24. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物との混合物の圧力又は分圧が0.1～200Torrで、かつ前記加熱温度が500～1500℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が前記加熱温度に比例して大きくなるようにする、請求項1～23のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

25. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物との混合物の圧力又は分圧が0.1～10Torrで、かつ前記加熱温度が500～700℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が0.85～1.05nmである、請求項24に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

26. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物との混合物の圧力又は分圧が0.1～20Torrで、かつ前記加熱温度が700～800℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が0.9～1.2nmである、請求項24に記載の単層カーボンナノチ

ューブの製造方法。

27. 前記酸素を有する化合物からなる炭素源又は酸素を有する化合物と炭素を有する化合物との混合物の圧力又は分圧が0.1～50 Torrで、かつ前記加熱温度が800～1000℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が0.95～1.3 nmである、請求項24に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

28. 前記生成される単層カーボンナノチューブを共鳴ラマン散乱測定法で測定した平均径が0.80～1.30 nmである、請求項1～27のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

29. 請求項1～28のいずれかに記載の方法により生成された単層カーボンナノチューブ。

30.

a) 反応器内に触媒を配置する工程；及び

b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を、該酸素を有する有機物の圧力又は分圧を0.1～200 Torrにし、かつ温度500～1500℃で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；

からなり、前記生成されたカーボンナノチューブは前記触媒の一端に付着するように得られると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブからなる、単層カーボンナノチューブの製造方法。

31.

a) 反応器内に触媒を配置する工程；及び

b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を、該酸素を有する有機物の圧力又は分圧を0.1～200 Torrにし、かつ温度500～1500℃で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；

からなり、前記生成されたカーボンナノチューブは前記触媒の一端に付着するように得られると共に、該カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100 nm四方の視野面積の少なくとも

30%がカーボンナノチューブであると共に、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである、単層カーボンナノチューブの製造方法。

32.

a) 反応器内に触媒を存在させる工程；

5      b) 前記触媒に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物を温度500～1500℃で接触させることによりカーボンナノチューブを生成する工程；及び

c) 前記b)の工程を通過した後の前記酸素を有する有機物を回収し、該酸素を有する有機物を前記b)の工程に再利用する工程；

10      からなる、単層カーボンナノチューブの製造方法。

33. 前記生成した単層カーボンナノチューブがその単層に欠陥が少ないか又は欠陥がない、請求項30～32のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

34. 前記生成した単層カーボンナノチューブを含む組成物を、昇温速度  
15      5℃/分で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が500℃以上である、請求項30～33のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

35. 前記生成したカーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブのみからなる、請求項30～34のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの  
20      製造方法。

36. 前記酸素を有する有機物がアルコール類である、請求項30～35のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

37. 前記酸素を有する有機物がエーテル類である、請求項30～35のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

25      38. 前記触媒が、Fe、Co、Ni、Mo、Pt、Pd、Rh、Ir、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er及びLuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を含有する、請求項30～37のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

39. 前記触媒が担体に担持されている、請求項30～38のいずれかに



記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

40. 前記担体が、ゼオライト及びマグネシアの群から選ばれた少なくとも1種からなる、請求項39に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

41. 前記ゼオライトが、結晶性アルミノシリケート及び／又は脱アルミニウム処理をしたハイシリカ型結晶性アルミノシリケートである、請求項40に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

42. 前記触媒が反応領域に静置されている、請求項30～41のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

43. 前記触媒が反応領域で流動するようにする、請求項30～31のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

44. 前記酸素を有する有機物を減圧条件にする請求項30～41のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

45. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が0.1～200 Torrで、かつ前記加熱温度が500～1500℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が前記加熱温度に比例して大となるようにする請求項30～44のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

46. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が0.1～10 Torrで、かつ前記加熱温度が500～700℃であり、生成した単層カーボンナノチューブの平均径が0.85～1.05 nmである、請求項30～45のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

47. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が0.1～20 Torrで、かつ前記加熱温度が700～800℃であり、生成した単層カーボンナノチューブの平均径が0.9～1.2 nmである、請求項30～45のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

48. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧を0.1～50 Torrで、かつ前記加熱温度が800～1000℃であり、生成した単層カーボンナノチューブの平均径が0.95～1.3 nmである、請求項30～45のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

49. 前記生成した単層カーボンナノチューブを共鳴ラマン散乱測定法に

より測定した平均径が0.80～1.30 nmである、請求項30～48のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

50. 請求項30～49のいずれかに記載の方法により得られる単層カーボンナノチューブ。

5 51.

a) 反応器内に触媒を配置する工程；

b) 前記反応器内を最高温度500～1500℃まで昇温する間、該反応器内に不活性ガス及び／又は還元性ガスを流入する工程；

c) 前記最高温度に達した後、該反応器内を真空にする工程；及び

10 d) 前記最高温度に維持した反応器内に、アルコール類及びエーテル類からなる群から選ばれる少なくとも1種の酸素を有する有機物をその圧力又は分圧が0.1～200 Torrになるように流入し、前記触媒と接触させてカーボンナノチューブが該触媒の一端に付着するように生成する工程；

15 からなり、前記触媒の一端に付着するように生成したカーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである、単層カーボンナノチューブの製造方法。

52. 前記触媒の一端にカーボンナノチューブが付着するようにしたカーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであり、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである請求項51に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

53. 前記生成した単層カーボンナノチューブが、その単層に欠陥が少ない又は欠陥がない、請求項51または52に記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

25 54. 前記生成したカーボンナノチューブを含む組成物を、昇温速度5℃/分で空气中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が500℃以上である、請求項51～53のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

55. 前記生成したカーボンナノチューブが単層カーボンナノチューブの

みからなる、請求項 5 1～5 4 いずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

5 6. 前記酸素を有する有機物がアルコール類である、請求項 5 1～5 5 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

5 7. 前記酸素を有する有機物がエーテル類である、請求項 5 1～5 5 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

5 8. 前記触媒が、Fe、Co、Ni、Mo、Pt、Pd、Rh、Ir、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 及び Lu からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属を含有する、請求項 5 1～5 7 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

5 9. 前記触媒が担体に担持されている、請求項 5 1～5 8 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 0. 前記担体が、ゼオライト及びマグネシアの群から選ばれた少なくとも 1 種である、請求項 5 1～5 9 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 1. 前記ゼオライトが、結晶性アルミノシリケート及び／又は脱アルミニウム処理をしたハイシリカ型結晶性アルミノシリケートである、請求項 5 1～6 0 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 2. 前記触媒が反応領域で静置されている、請求項 5 1～6 1 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 3. 前記触媒が反応領域で流動するようにする、請求項 5 1～6 1 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 4. 前記酸素を有する有機物の雰囲気が減圧条件である、請求項 5 1～6 3 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 5. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が 0. 1～200 Torr で、且つ前記加熱温度が 500～1500℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が前記加熱温度に比例して大となるようにする、請求項 5 1～6 4 のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

6 6. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が 0. 1～10 Torr で、

かつ前記加熱温度が500～700℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が0.85～1.05nmである、請求項51～65のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

67. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が0.1～20Torrで、  
5 かつ前記加熱温度を700～800℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が0.9～1.2nmである、請求項51～65のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

68. 前記酸素を有する有機物の圧力又は分圧が0.1～50Torrで、  
かつ前記加熱温度が800～1000℃であり、生成される単層カーボンナノチューブの平均径が0.95～1.3nmである請求項51～65のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。  
10

69. 前記生成した単層カーボンナノチューブを共鳴ラマン散乱測定法により測定した平均径が0.80～1.30nmである、請求項51～68のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブの製造方法。

70. 請求項51～69のいずれかに記載の方法により得られる単層カーボンナノチューブ。  
15

71. 下記条件を満たす単層カーボンナノチューブ含有組成物。

- a) 該単層カーボンナノチューブ含有組成物を昇温速度5℃/分で空気中で熱分析した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が500℃以上  
20 であり、該ピークの半値幅が170℃より小さいこと。

b) 透過型電子顕微鏡で100万倍以上で観察した時に単層カーボンナノチューブが観察されること

c) 該単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法（励起波長488nm）で観察したとき、

- (i) 1590cm<sup>-1</sup>付近にG band が観察され及び該G band が分裂していること、  
25

(2) 1350cm<sup>-1</sup>（D band）付近のピーク高さが1590cm<sup>-1</sup>付近のピーク高きの1/3以下であること。

72. 前記熱分析の燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が5

50℃以上である、請求項71に記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

73. 前記熱分析の燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が580℃以上である、請求項71に記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

74. 前記熱分析の燃焼による重量減少の一次微分曲線のピークの半値幅  
5 が100℃以下である、請求項71～73のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

75. 前記熱分析の燃焼による重量減少の一次微分曲線のピークの半値幅が70℃以下である、請求項71～74のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

10 76. 前記1350 cm<sup>-1</sup> (D band) 付近のピーク高さが1590 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク高さの1/10以下である、請求項71～75のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

77. 前記1350 cm<sup>-1</sup> (D band) 付近のピーク高さが1590 cm<sup>-1</sup> 付近のピーク高さの1/20以下である、請求項71～76のいずれかに記  
15 載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

78. 前記カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法（励起波長488nm）で観察したとき、150～300 cm<sup>-1</sup>の間の最大ピークを258±5 cm<sup>-1</sup>に有する、請求項71～77のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

20 79. 前記カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法（励起波長488nm）で観察したとき、150～300 cm<sup>-1</sup>の間の一番大きいピークと2番目に大きいピークとが、それぞれ201±5 cm<sup>-1</sup>、258±5 cm<sup>-1</sup>の位置にある、請求項71～78いずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

25 80. 前記カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法（励起波長633nm）で観察したとき、150～300 cm<sup>-1</sup>の間の最大ピークを193±5 cm<sup>-1</sup>に有する、請求項71～79いずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

81. 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法（励

起波長633nm)で観察したとき、 $150 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ の間の最大ピークを  $280 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ に有する、請求項71～79いずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

82. 前記カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブを共鳴ラマン散乱測定法(励起波長488nm)で測定した平均径が1.2nm以下である、請求項71～81のいずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

83. 前記カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブを共鳴ラマン散乱測定法(励起波長488nm)により測定した平均径が1.1nm以下である、請求項71～82いずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

84. 前記カーボンナノチューブ含有組成物中の単層カーボンナノチューブを共鳴ラマン散乱測定法(励起波長488nm)により測定した平均径が1.0nm以下である、請求項71～83いずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

85. 前記カーボンナノチューブ含有組成物を透過型電子顕微鏡により100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも30%がカーボンナノチューブであり、該カーボンナノチューブの95%以上が単層カーボンナノチューブである、請求項71～84いずれかに記載の単層カーボンナノチューブ含有組成物。

86. 下記条件を満たす単層カーボンナノチューブ含有組成物。

a) 単層カーボンナノチューブ含有組成物を昇温速度5℃/分で空气中で熱分祈した場合、燃焼による重量減少の一次微分曲線のピーク位置が570℃以上であり、該ピークの半値幅が80℃より小さいこと。

b) 透過型電子顕微鏡で100万倍以上の写真に撮影したとき、100nm四方の視野面積の少なくとも10%がカーボンナノチューブであり、該カーボンナノチューブの70%以上が単層カーボンナノチューブであること。

87. 共鳴ラマン散乱測定法(励起波長488nm)で観察したとき、 $150 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$ の間の最大ピークを  $258 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ に有する、単層カーボンナ

ノチューブ含有組成物。

88. 共鳴ラマン散乱測定法（励起波長488nm）で観察したとき、150  
~300  $\text{cm}^{-1}$ の間の一番大きいピークと2番目に大きいピークとが、それぞれ  
201  $\pm$  5  $\text{cm}^{-1}$ 、258  $\pm$  5  $\text{cm}^{-1}$ の位置にある、単層カーボンナノチューブ  
5 含有組成物。

89. 共鳴ラマン散乱測定法（励起波長633nm）で観察したとき、150  
~300  $\text{cm}^{-1}$ の間の最大ピークを193  $\pm$  5  $\text{cm}^{-1}$ に有する、単層カーボンナ  
ノチューブ含有組成物。

90. 単層カーボンナノチューブ含有組成物を共鳴ラマン散乱測定法（励  
10 起波長633nm）で観察したとき、150~300  $\text{cm}^{-1}$ の間の最大ピークを28  
0  $\pm$  5  $\text{cm}^{-1}$ に有する、単層カーボンナノチューブ含有組成物。

② 1

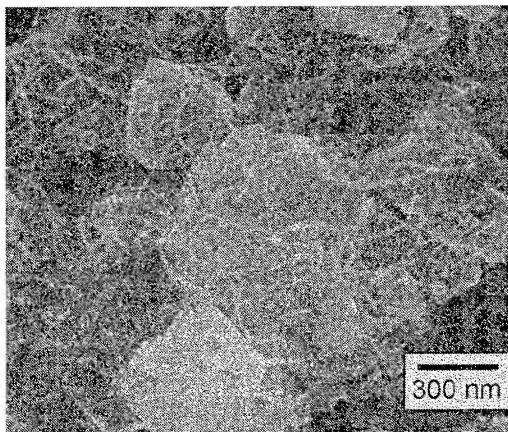
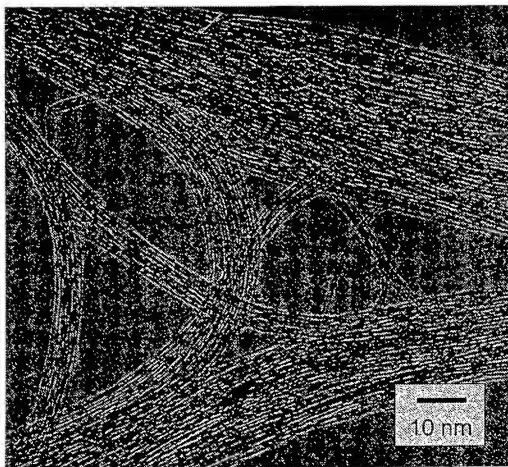
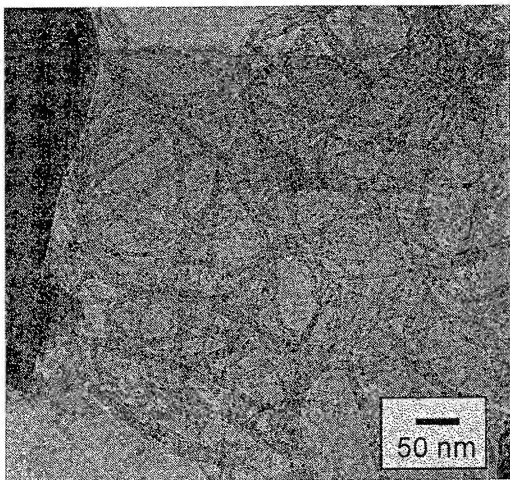




図 2



3



4

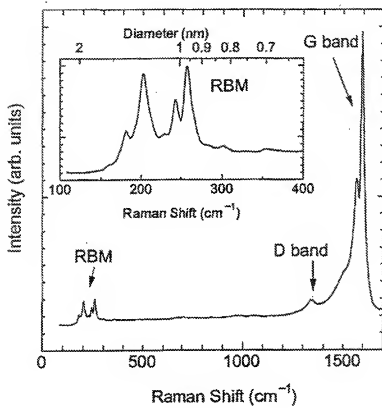


Fig 5

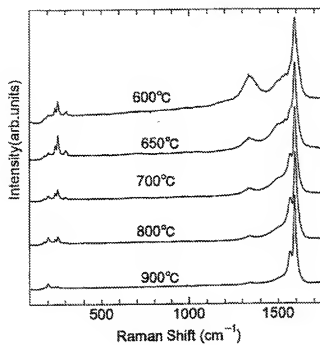


Fig 6

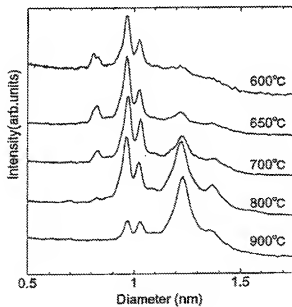


図 7

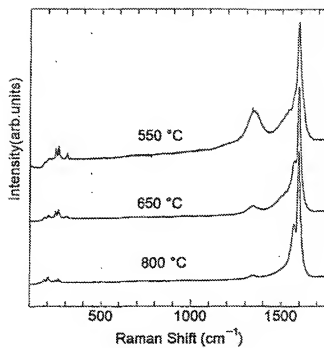
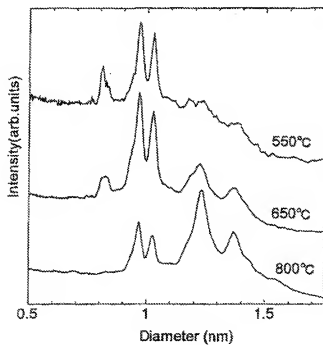
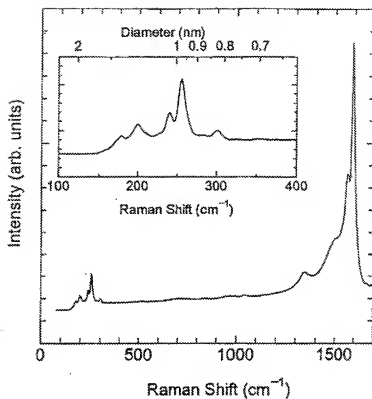


図 8



9



10

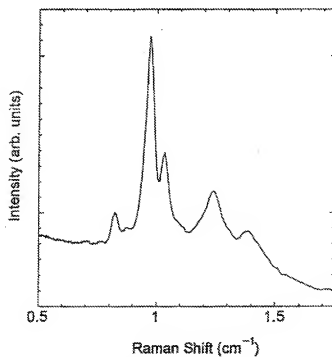


FIG 1 1

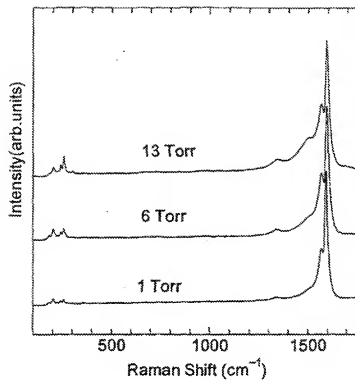


FIG 1 2

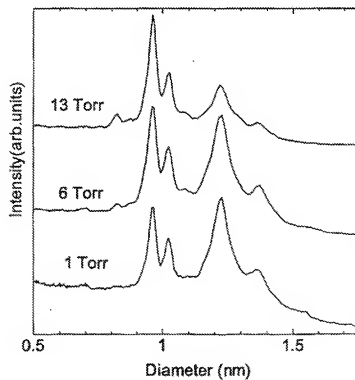


図 1 3

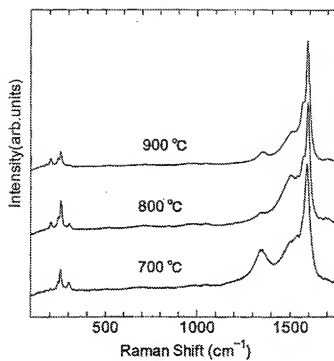
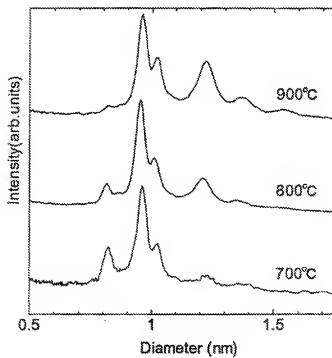
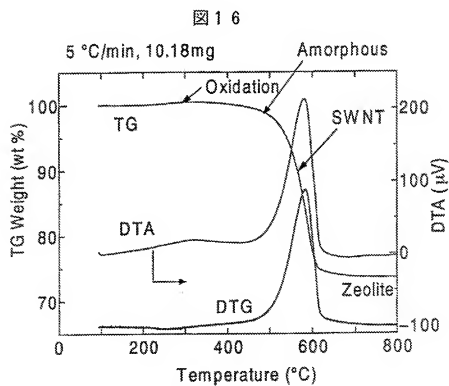
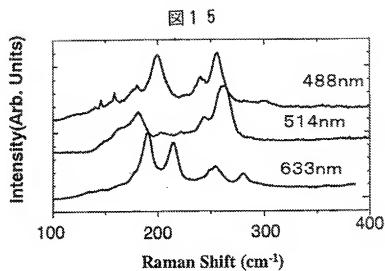


図 1 4







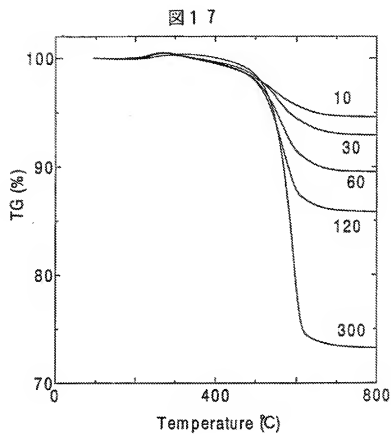
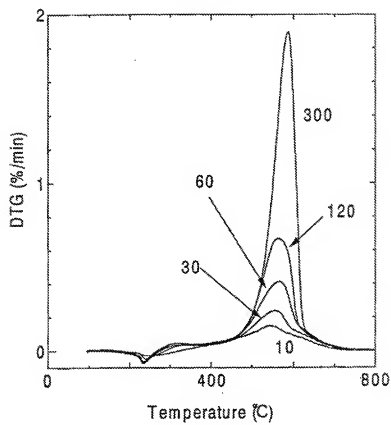
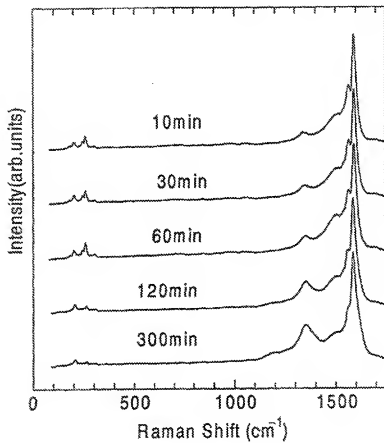
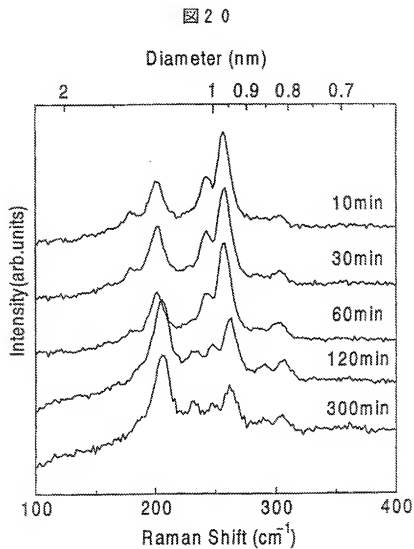


Fig. 18

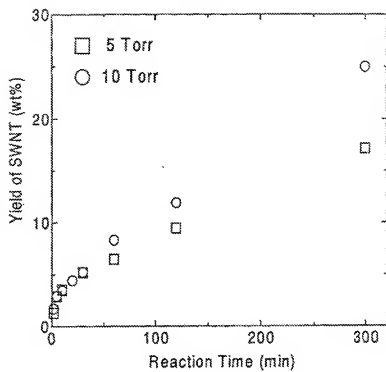


19

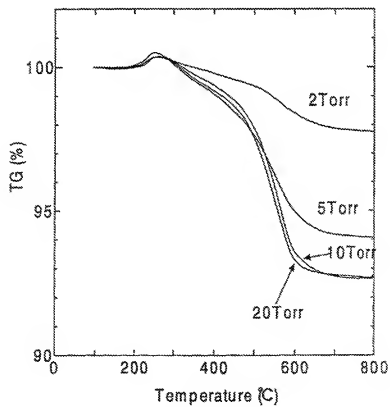


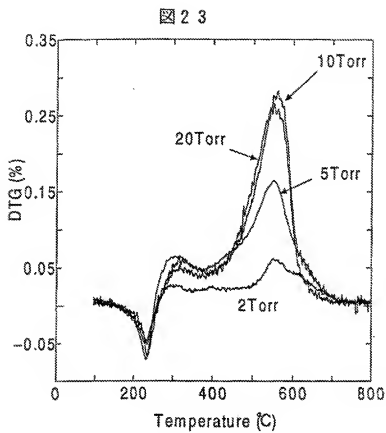


2 1

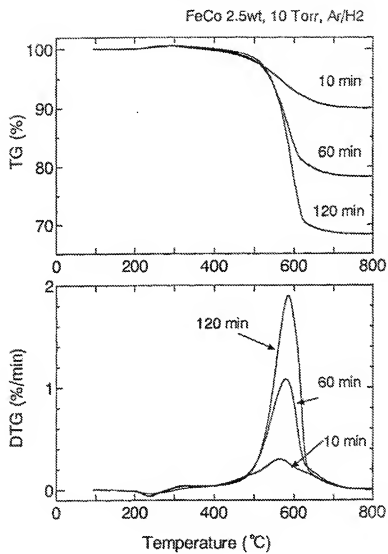


2 2



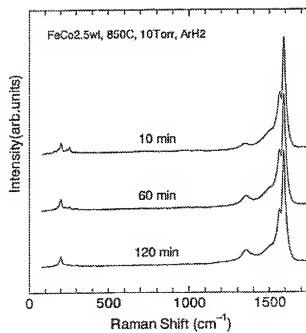
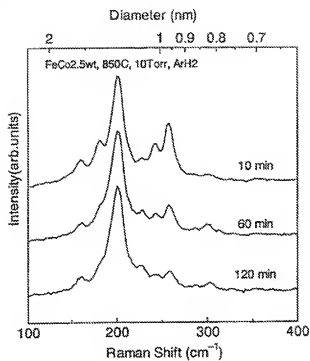


2 4





2 5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01468

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C01B31/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTP FILE(JOIS), Web of Science, ScienceDirect

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	S. MARUYAMA et al., Low-temperature of synthesis high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 10 June, 2002 (10.06.02), Vol.360, pages 229 to 234	1-90
X	WO 00/73205 A1 (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF OKLAHOMA), 07 December, 2000 (07.12.00), Claims; page 12, line 15 to page 14, line 4; page 20, lines 21 to 23	<u>1-11, 13-18,</u> <u>20-23, 28, 29,</u> <u>50, 70-90</u>
Y	4 AU 5462200 A & US 633016 B1 & BR 11106 A & EP 1192104 A & JP 2003-500326 A	32-36, 38-43, 49, 50

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combinations being obvious to a person skilled in the art
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
22 April, 2003 (22.04.03)Date of mailing of the international search report  
06 May, 2003 (06.05.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01468

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 90/17102 A1 (WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY), 30 March, 2000 (30.03.00), Claims; page 5, lines 10 to 12; page 7, lines 22 to 24; page 8, line 26 to page 10, line 23 & AU 6148499 A & EP 1115655 A & CN 1334781 A & JP 2002-526361A	<u>1-11, 13, 14,</u> <u>17, 18,</u> <u>20-23, 28,</u> <u>29, 50, 70-90</u> 32-35, 38-43, 49, 50
Y	JP 5-116923 A (Mitsui Engineering & Shipbuilding Co., Ltd.), 14 May, 1993 (14.05.93), Par. No. [0010] (Family: none)	32-36, 38-43, 49, 50
A	A.M. RAO et al., Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, SCIENCE, 10 January, 1997 (10.01.97), Vol. 275, pages 187 to 191	87-90
A	JP 10-273308 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 13 October, 1998 (13.10.98), Full text (Family: none)	1-90
A	JP 8-100328 A (Canon Inc.), 16 April, 1996 (16.04.96), Full text (Family: none)	1-90
A	JP 10-203810 A (Canon Inc.), 04 August, 1998 (04.08.98), Full text (Family: none)	1-90
A	JP 11-11917 A (Canon Inc.), 19 January, 1999 (19.01.99), Full text (Family: none)	1-90
P, A	JP 2003-81617 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Full text (Family: none)	1-90

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>7</sup> C01B31/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPファイル(JOIS), Web of Science, ScienceDirect

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P.X	S.MARUYAMA et al, Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 2002.06.10, Vol.360, p.229-234	1-90
X	WO 00/73205 A1 (THE BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF OKLAHOMA) 2000.12.07 Claim, 第12頁第15行~第14頁第4行, 第20頁第21~23行	1-11,13-18,20 -23,28,29,50, 70-90
Y	& AU 5462200 A, & US 633016 B1, & BR 11106 A, & EP 11921 04 A, & JP 2003-500326 A	32-36,38-43, 49,50

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリ

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日以前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特許な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に及ぼす文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.04.03

国際調査報告の発送日

06.05.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JIP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区恵国三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



4C

9278

C (続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	WO 00/17102 A1 (WILLAM MARSH RICE UNIVERSITY) 2000.03.30 Claim, 第5頁第10~12行, 第7頁第22~第24行, 第8頁第26行~ 第10頁第23行, & AU 6148499 A, & EP 1115655 A, & CN 1334	1-11,13,14,17, 18,20-23,28, 29,50,70-90
Y	781 A, & JP 2002-526361 A	32-36,38-43, 49,50
Y	JP 5-116923 A (三井造船株式会社) 1993.05.14 [0010]段落, (ファミリーなし)	32-36,38-43, 49,50
A	A.M.RAO et AL, Diameter-Selective Raman Scattering from Vibrational Modes in Carbon Nanotubes, SCIENCE, 1997.01.10, Vol.275, p.187-191	87-90
A	JP 10-273308 A (三菱化学株式会社) 1998.10.13 全文, (ファミリーなし)	1-90
A	JP 8-100328 A (キャノン株式会社) 1996.04.16 全文, (ファミリーなし)	1-90
A	JP 10-203810 A (キャノン株式会社) 1998.08.04 全文, (ファミリーなし)	1-90
A	JP 11-11917 A (キャノン株式会社) 1999.01.19 全文, (ファミリーなし)	1-90
P,A	JP 2003-81617 A (三洋電機株式会社) 2003.03.19 全文, (ファミリーなし)	1-90